

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

AN 1990:28213 CAPLUS

DN 112:28213

TI Manufacture of **laser** recording **medium** by wet coating processes

IN Aoyanagi, Mutsuo; Kondo, Toshiyuki; Goto, Tetsuya

PA Toray Industries, Inc., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM G11B007-26

ICS B41M005-26

CC 74-12 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other Reprographic Processes)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 01050253	A2	19890227	JP 1987-207446	19870820
PRAI	JP 1987-207446		19870820		

AB In the title recording medium having on a base a recording layer, a transparent heat-insulative layer, and a metal reflective layer, wet coating processes are used in forming the above layers. Thus, a coating liq. contg. Al phthalocyanine chloride and poly(vinyl alc.) was used to form the recording layer, a PMMA soln. was coated on the recording layer to form the transparent heat-insulative layer, and the metal reflective layer was formed with an electroless coating liq.

ST **laser** recording **medium** wet coating

IT Recording materials

(optical, wet coating processes in manuf. of)

IT 9002-89-5, Poly(vinyl alcohol) 14154-42-8, Aluminum phthalocyanine chloride

RL: USES (Uses)

(laser recording layer prepd. from coating liq. contg.)

IT 7440-02-0, Nickel, uses and miscellaneous 7440-50-8, Copper, uses and miscellaneous

RL: USES (Uses)

(laser recording **medium** with reflective layer of)

IT 124365-45-3, Top Chemicalloy B 1

RL: USES (Uses)

(laser recording **medium** with reflective layer prepd. using)

IT 9011-14-7, PMMA

RL: USES (Uses)

(laser recording **medium** with transparent heat-insulative layer prepd. from coating liq. contg.)

**WEST**

Generate Collection

Print

L1: Entry 9 of 24

File: JPAB

Feb 27, 1989

PUB-NO: JP401050253A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01050253 A

TITLE: PRODUCTION OF OPTICAL RECORDING MEDIUM

PUBN-DATE: February 27, 1989

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

AOYANAGI, MUTSUO

KONDO, TOSHIYUKI

GOTO, TETSUYA

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TORAY IND INC

APPL-NO: JP62207446

APPL-DATE: August 20, 1987

US-CL-CURRENT: 428/461; 428/913

INT-CL (IPC): G11B 7/26; B41M 5/26

## ABSTRACT:

PURPOSE: To improve production efficiency by fully executing the formation of a recording layer, transparent heat insulating layer and metallic reflecting layer by a wet process.

CONSTITUTION: The formation of the respective layers of the recording medium consisting of the recording layer, transparent heat insulating layer and metallic reflecting layer on a substrate is fully executed by the wet process. Arbitrary solid materials such as glass, ceramics, paper, plastic films, woven fabrics and non-woven fabrics are used for the substrate. The transparent glass, plastic films, etc., are preferably used. Any materials having sufficient sensitivity to semiconductor laser light are usable for the recording layer and above all, the recording layer consisting of an org. material or the complex of the org. material and polymer is more preferable. The recording medium is thereby produced inexpensively with the extremely high production efficiency.

COPYRIGHT: (C) 1989, JPO&amp;Japio

## ⑪ 公開特許公報(A)

昭64-50253

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)2月27日

G 11 B 7/26  
B 41 M 5/268421-5D  
V-7265-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 光記録媒体の製造方法

⑮ 特 願 昭62-207446

⑯ 出 願 昭62(1987)8月20日

⑰ 発 明 者 青 柳 六 夫 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内  
⑰ 発 明 者 近 藤 敏 行 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内  
⑰ 発 明 者 後 藤 哲 哉 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内  
⑰ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

## 明細書

## 1. 発明の名称

光記録媒体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 基体上に、記録層、透明断熱層、金属反射層を有する光記録媒体において、上記各層の形成が全て湿式プロセスによってなされることを特徴とする光記録媒体の製造方法。

(2) 基体が透明基体であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の光記録媒体の製造方法。

(3) 基体がフィルム状基体であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の光記録媒体の製造方法。

(4) 記録層を形成する湿式プロセスが、液相コーティング法によることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の光記録媒体の製造方法。

(5) 記録層が、有機化合物または有機化合物とポリマーとの複合体で構成されることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の光記録媒体の製造方法。

(6) 透明断熱層を形成する湿式プロセスが、液相コーティング法によることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の光記録媒体の製造方法。

(7) 透明断熱層が、ポリマーまたは有機ケイ素化合物で構成されることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の光記録媒体の製造方法。

(8) 金属反射層を形成する湿式プロセスが、無電解めっき法によることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の光記録媒体の製造方法。

(9) 金属反射層が、コバルト、鉄、ニッケル、銅、クロム、および錳からなる群より選択される少なくとも1種で構成されることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の光記録媒体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、レーザー光によって記録し、かつ読み出すことのできる光記録媒体の製造方法に関する。

[従来の技術]

光記録媒体では、記録の読み出しは、記録部と

未記録部の反射率のちがいを読み出すため、記録層は十分な反射率が必要である。

従来塗布によって形成可能であるため有用とされている有機化合物の記録膜は、通常それ自身充分な反射率を持たないため、アルミニウムなどの金属蒸着膜を記録膜上に反射層として設けている。

この反射層の形成には、高価な真空蒸着装置などが必要であり、コストアップとなり、その生産性が悪いなどの欠点を有している。

また、記録層と反射層が直接隣りあっていると、半導体レーザー光の照射によって発生した熱が、反射層へ拡散して、感度の低下を防ぐため、無機誘電体層を記録層と反射層の層間に設ける提案 (V.B. Jipson and C.R. Jones, J. Vac. Sci. Technol., 18(1), 105(1981))がある。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、従来の反射層および無機誘電体層は、通常真空蒸着法あるいはスパッタリング法などを用いて形成されるため、真空プロセスが必要であり、生産性を上げるのが非常に困難である

ル系樹脂、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアミド樹脂などを用いることができる。これらは必要に応じて、コロナ放電処理、プラズマ処理、プライマー処理などの接着性改良のための前処理をしてもよい。

本発明の記録層は半導体レーザー光に充分な感度を有するものならば何でもよいが、特に記録層が有機化合物または有機化合物とポリマーの複合体から形成されているものが好ましく、具体的には芳香族ジチオール系金属錯体、脂肪族ジチオール系金属錯体、メルカプトフェノール系金属錯体、芳香族ジアミン系金属錯体、脂肪族ジアミン系金属錯体、ポリフィリン誘導体、フクロシアニン誘導体類などの金属錯体、シアニン色素類、メロシアニン色素類、スクアリウム色素類、クロコニクメチン色素類、ナフトキノン色素類などの有機色素が挙げられる。

また、ポリマーは、ポリビニルアルコール、ポリビニルピリジン、ポリビニルピロリドン、ヒド

という問題点を有していた。

本発明は、かかる従来技術の問題点を解消しようとするものであり、記録層、無機誘電体層、反射層を有する光記録媒体において、上記各層の形成が全て湿式プロセスによって製造でき、生産効率がよく、さらに安価な光記録媒体の製造方法を提供することを目的とする。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、上記の目的を達成するために、下記の構成を有する。

「基体上に、記録層、透明断熱層、金属反射層を有する光記録媒体において、上記各層の形成が全て湿式プロセスによってなされることを特徴とする光記録媒体の製造方法。」

本発明の基体は、ガラス、セラミック、紙、プラスチックフィルム、織布、不織布などの任意の固体材料が用いられるが、通常透明なガラス、プラスチックフィルムが好ましく用いられる。プラスチックフィルムとしては、セルロース誘導体、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ビニ

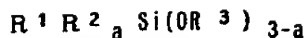
ロキシエチルセルロース、アセチルセルロース、ヒドロキシブチルセルロースなどあるいはこれらのコポリマーが挙げられる。

上記有機化合物およびポリマーなどを溶解する溶媒としては、基体を侵さないものであればよく、単独のみならず2種以上混合して用いることも可能である。また、液相コーティング法としては、例えばディッピング、スピンコーティング、スプレー塗装、ロール塗装、カーテンフロー塗装、キャストイングなどの公知の方法で記録層の形成が可能である。

本発明の透明断熱層とは、半導体レーザー光に対して透明である、すなわち、膜厚などの調節によって、半導体レーザー光を90%以上透過する層であり、組成としては、ポリマーまたは有機ケイ素化合物で構成される層である。

ポリマーとしては、汎用性、安定性などから考えてポリメチルメタクリレート、ポリカーボネートが好ましく用いられる。

また、有機ケイ素化合物として、一般式



(式中、 $R^1$ は、炭素数1～10の有機基、 $R^2$ は炭素数1～6のアルキル基、またはハロゲン化アルキル基、 $R^3$ は炭素数1～8のアルキル基、アルコキシアルキル基またはアシル基である。 $a$ は0または1である。)

で表わされる化合物および/またはその加水分解物であることが好ましく、例えば、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランなどが上げられる。

該有機ケイ素化合物の被膜の硬度、接着性、表面平滑性などを向上させる目的で、アルミニウムキレート化合物、界面活性剤、改質剤などを含有させることも可能である。

ポリマーまたは有機ケイ素化合物などを溶解する溶媒としては、記録層を侵さないものであれば

べて使用できる。還元剤水溶液に浸漬することにより還元剤をポリマー層表面に吸着させる。

次いで、浸漬処理で還元されて触媒金属を析出させる金属化合物としては、パラジウム、金、銀、白金、銅などの金属の塩化物、硝酸塩などの水溶性塩、たとえば無電解めっきのアクチベーター液中に含まれる塩化パラジウム、硝酸銀、4塩化水素金などの塩が用いられ、特にパラジウムの塩が好ましく用いられる。また、市販されている無電解めっき用のアクチベーター液をそのまま用いることができる。

無電解のめっき液としては、水溶性の被還元性金属塩および還元剤を含む水溶液が必要に応じて加温した状態で使用される。

被還元性金属塩としては、例えばニッケル、コバルト、鉄、クロム、銅などの金属の水溶性塩が単独でまたは混合して使用される。また、一度銅塩溶液で無電解めっきした後、塩化第一銅や硫酸銅で置換めっきを行ない銅ないし錫、銅系の金属層を得ることも可能である。これらの中で安全性、

よく、単独のみならず2種以上混合して用いることも可能である。また、透明断熱層の形成においては、前述した記録層と同様の液相コーティング法が用いられる。

本発明の金属反射層は、(イ)次工程の触媒金属を還元析出させるために前もって還元剤を吸着させる工程、(ロ)触媒金属をポリマー層表面に吸着させる工程、及び(ハ)無電解めっき法で金属膜を形成する工程とを逐次行なって形成される。

上記金属反射層の各工程の処理法は公知の方法を用いることが可能である。

還元剤としては、塩化第一スズ、硫酸第一スズ、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボラザン、ジエチルアミンボラザン、トリメチルアミンボラザン、その他ボラザン誘導体、ボラン、ジボラン、メチルジボランなどのボラン誘導体、ヒドラジンなどを用いることができる。特に好ましくは、酸性塩化第一スズ溶液、硫酸第一スズ溶液あるいは無電解めっき用のセンシタイザー液などが用いられるが、一般には強力な還元剤であればす

保存性を考慮するとニッケル、銅、錫が好ましく用いられる。ただし、蒸着と異なり原料の純度、めっき安定化剤などから少量の異種金属やリン、イオウなどの元素の混入はあり得るが、特に光記録特性に影響を与えるものでない。

適当な水溶性の被還元性金属塩としては、例えば以下のものが用いられる。

塩化第一コバルト、ヨウ化第一コバルト、臭化第一鉄、塩化第一鉄、臭化第二クロム、ヨウ化第二クロム、塩化第二銅などの重金属ハライド、硫酸ニッケル、硫酸第一鉄、硝酸第一コバルト、硫酸第二クロム、硝酸第二銅などの重金属硝酸塩、フェラスアセテート、コバルタスアセテートなどの金属の有機酸塩である。

これらの被還元性重金属塩は無電解めっき液中に、たとえば、1～100g/lの割合で含まれる。

還元剤としては、例えば次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、ヒドラジン、ホルマリン、ボラン誘導体、ボラザン誘導体などが使用できる。

これらの還元剤は、無電解めっき液中に、たとえば0.5～50g/lの割合で用いられる。

無電解めっき液中には、前記した被還元性重金属塩の溶解により生成する重金属イオンが水酸化物として沈澱するのを防止するために、例えばモノカルボン酸、ジカルボン酸、リンゴ酸、乳酸などのヒドロキシカルボン酸、コハク酸、クエン酸、アスパラギン酸、グリコール酸、酒石酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、グルコン酸などの有機カルボン酸からなる錯塩化剤を単独のみならず、2種以上を含ませることができる。これら錯塩化剤は、無電解めっき塩中にたとえば1～100g/lの割合で用いられる。

さらに、無電解めっき液には、めっき液の保存性および操作性などを改善するために、酸および塩基などのpH調節剤、防腐剤、界面活性剤などが必要に応じて添加される。

また、本発明の金属反射層は、写真化学的方法でパターン形成することである。例えば、下層中に感光性物質およびめっき該物質などを混入する

方法である。またパターン形成プロセスとしては公知であり、これらを選択して用いることができる。

#### [実施例]

以下、具体的な実施例で説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

#### 実施例1

アルミニウムフタロシアニンクロリドとポリビニルアルコールを混合溶解し、片面カバーフィルム付きポリエステルフィルム（東レ製、ルミラー）の未カバーフィルム面にスピンコーティング法（1st- 1500rpm/10sec、2nd- 3000rpm/20sec）によって形成した記録層上に、ポリメチルメタクリレート（PMMA）のベンゼン溶液をスピンコーティング法（1st- 1500rpm/10sec、2nd- 3000rpm/20sec）によってPMMA層を形成した。続いてPMMA層上に反射層を以下に示す溶液に室温で逐次浸漬形成し、最後にカバーフィルムを剥離して記録媒体を得た。

#### (a) センシタイザー

塩化第1スズ 5g/l

#### (b) アクチベーター

塩化パラジウム 0.05g/l

塩酸 40ml/l

#### (c) 無電解めっき液

硫酸第二銅（5水塩）7g/l

酒石酸ナトリウム・カリウム 35g/l

水酸化ナトリウム 8g/l

37%ホルマリン10ml/l

この記録媒体に発振波長830nmの半導体レーザー光（出力10mw、照射径1μm）を照射したところ、1μsec以内で反射率変化が完了した。記録前の反射光強度を1とすると記録後は約1.3となった。また反射層の形成が非常に短時間で簡便であった。

#### 比較例1

実施例1の反射層の形成を真空蒸着法によった以外はすべて実施例1と同様に行なった。その結果、記録感度は変化なかったものの、反射層の形成に真空プロセスを用いたため長時間を要した。

#### 実施例2

実施例1の無電解めっき液を市販品のニッケルめっき液（奥野製薬工業社製、トップケミアロイB-1）によった以外はすべて実施例1と同様に行なった。めっき液は50～60℃に加温して行ない、その結果、記録感度は良好であり、また反射層の形成が容易であった。

#### 実施例3

実施例1のポリエステルフィルム基体を以下に示す方法でプラズマ処理を施して用いた以外は、すべて実施例1と同様に行なった。その結果、記録感度は良好であり、また反射層の形成が容易であった。

ガス : 酸素

ガス流量 : 100cc/分

出力 : 50W

処理時間 : 5分

#### [発明の効果]

本発明によって、基板、断熱層、反射層の形成法を従来の真空蒸着法から湿式プロセス法に変更

ALCl<sub>3</sub> PC

することにより、短時間に簡便に製造できるため、  
生産効率が非常に高く、さらに安価であり、かつ、  
連続的に光記録媒体が製造できる。

特許出願人 東 レ 株 式 会 社